

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-212302

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月20日

B 01 D 13/00

B-8014-4D

13/04

S-8314-4D

C 08 B 37/08

7133-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 キチン膜

⑰ 特 願 昭60-55058

⑱ 出 願 昭60(1985)3月18日

⑲ 発 明 者 本 杉 健 三 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
⑲ 発 明 者 山 口 泰 彦 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
⑲ 発 明 者 木 船 紘 爾 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
⑲ 出 願 人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

キチン膜

2. 特許請求の範囲

- (1) キチンからなり、膜厚が5~100 μm の乾燥された膜であって、かつ $7.4\text{ml/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$ 以上の透水性を有することを特徴とするキチン膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、透水性能の優れたキチン膜に関し、さらに詳しく透析膜、分子フィルター、限外濾過膜、逆浸透膜などとして、コロイド粒子や高分子物質の精製、果汁液の濃縮、血液透析等に好適に利用できる透水性に優れたキチン膜に関する。

(従来の技術)

半透膜の素材としては、セルローズが従来から知られているが、近年の化学技術の発展に伴い、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、

ポリメチルメタクリレート、ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステル、ポリエーテルカーボネート、ポリビニルピロリドン、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の合成高分子を用いた膜が実用化されている。これらの合成高分子からなる膜は、従来のセルローズ膜と比べると、一般に透水性能が高く、セルローズを素材とする膜もアセテート化する等、化学修飾を行い、さまざまなニーズに対応している。

セルローズと類似した化学構造をもつキチンも膜状に成形され、以下のごとく透析膜としての実用化が提案されている。

(a) 特開昭56-38103号公報は「熱滅菌可能な透析膜」に関するものであり、キチン膜の製造工程において温水処理を行うと、高圧蒸気滅菌による膜性能の低下を15%以下に抑えることができることが記載されている。しかしながら、そこに記載されている水の透過係数の最高値は $12.7 \times 10^{-4} \text{ml/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$ であり、これは膜厚を

5 μm と仮定すると透水性としては $2.54\text{ml/hr} \cdot \text{ml} \cdot \text{mmHg}$ となり、たとえ膜厚が5 μm と非常に薄い場合であってもその透水性能は低く、実用的ではない。

(b)ジャーナル・オブ・バイオメディカル・マテリアルズリサーチ (J. Biomed. Mater. Res.) 誌、14巻、477~486頁(1980年)にはキトサンのさまざまな誘導体からなる膜の透水性能が記載されており、その中にN-アセチルキトサン、すなわちキチンからなる膜の透水性が $10 \sim 23.6 \times 10^{-4} \text{ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ (3 kg/cm²での測定値)と記されている。この値は、換算すると $2.7 \sim 6.4 \text{ml/hr} \cdot \text{ml} \cdot \text{mmHg}$ に相当する。

(c)ポリマー (Polymer) 誌、22巻、1155~1156頁(1981年)には膜状に成形されたゲル状キチンの透水性と成形条件との関連を示すグラフが記載されている。そこには透水性は $20 \times 10^{-4} \text{ml/cm}^2 \cdot \text{sec}$ (1 kg/cm²での測定値)と記されており、この値は $98 \text{ml/hr} \cdot \text{ml} \cdot \text{mmHg}$ に相当するから、この未乾燥のゲル状キチン膜の透水性は

極めて高い値である。

(d)特公昭57-14204号公報は「半透膜」に関するものであり、トリクロル酢酸とハロゲン化炭化水素とからなる混合溶剤に溶解したキチンから半透膜を製造する方法が記載されている。製膜されたキチン膜を乾燥することなく、湿潤状態で濾過器に装填して測定した透水性は、 $20.9 \text{ml/hr} \cdot \text{ml}$ (2 kg/cm²)及び $46.1 \text{ml/hr} \cdot \text{ml}$ (5 kg/cm²)であり、これらの値はそれぞれ14.2及び12.5 ml/hr \cdot ml \cdot mmHgに相当する。また、乾燥されたキチン膜の透水性は $2.7 \sim 7.3 \text{ml/hr} \cdot \text{ml} \cdot \text{mmHg}$ であると記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

これまでに得られているキチン膜のうちで高い透水性をもつものは、いずれも製膜後に乾燥処理を施さない、いわゆるゲル状キチン膜である。ゲル状キチン膜は透水性に優れている反面、機械的強度が極端に低いため、実用化されていない。

一方、乾燥されたキチン膜の透水性はいずれも低く、現在実用化されているさまざまな素材から

なる膜の透水性と匹敵するほどの透水性能はなく、より高い透水性をもつキチン膜の開発が望まれていた。したがって、本発明の目的は高い機械強度を有するよう乾燥されたキチン膜であって、なおかつ優れた透水性能をも具備し、たとえば透析用あるいは限外濾過用などとして実用的な機械的特性と透水性を有するキチン膜を提供することにある。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは、乾燥されたキチン膜であって、実用的な透水性能を有する膜を得るために、あらゆる製膜条件をくり返し検討した。その結果、膜状にしたキチンドープは凝固し、ついで乾燥する場合に必ず収縮するが、この収縮をなるべく抑えることにより透水性の高い膜が得られるという事実、すなわちキチンドープを流延したのち、なるべく定長下で凝固ならびに乾燥すると、実用的な透水性をもつキチン膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、キチンからなり、膜厚が5

$\sim 100 \mu\text{m}$ の乾燥された膜であって、かつ $7.4 \text{ml/hr} \cdot \text{ml} \cdot \text{mmHg}$ 以上の透水性を有することを特徴とするキチン膜である。

本発明のキチン膜は、乾燥後の厚みが5 $\sim 100 \mu\text{m}$ になるようキチンドープを膜状に凝固させ、乾燥させたものであり、好ましくは透明あるいはほぼ透明なフィルム状のキチン成形体である。

本発明にいうキチンとは、ポリ-(N-アセチル-D-グルコサミン)そのもの及びその誘導体のことをいう。かかるキチンは、例えば甲殻類、昆虫類の外骨格等を塩酸処理並びに酸性ソーダ処理してタンパク質及びカルシウム分を分離精製することにより、あるいはそれらを例えばエーテル化、エステル化等することにより調製することができる。本発明に好ましく用いられるキチン誘導体としては、例えばカルボキシメチル化キチン、ヒドロキシエチル化キチン等のエーテル化キチン、アセチル化キチン、スルホン化キチン等のエステル化キチンがあげられる。エステル化物としては例えばギ酸、酢酸、酪酸、吉草酸、イソ酪酸、イ

ソ吉草酸、安息香酸、ケイ皮酸、サリチル酸、アントラニル酸、フタル酸等のカルボン酸類、硫酸、トルエンスルホン酸、スルファニル酸等のスルホン酸類、炭酸類あるいはそれらの無水物のエステル化合物があげられる。

キチンドープを調製する際の溶剤としては、キチンの一般的な溶剤が使用でき、例えば塩化リチウムを含むジメチルアセトアミド、塩化リチウムを含むN-メチルピロリドンあるいはトリクロル酢酸とハロゲン化炭化水素との混合物等が好ましく使用できる。これらの溶剤に溶解するキチンの好ましい濃度は、使用するキチンの重合度等によって異なるが、0.2~20重量%であり、さらに好ましくは0.3~15重量%、最適には0.5~10重量%である。

キチンドープの凝固液としては、例えば水又はメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類があげられる。凝固液としては1種類の溶剤である必

らない。

以上のような方法により得られるキチン膜の透水性とは、25~40℃の範囲の加圧された脱イオン水又は蒸留水がキチン膜を通過する速度を測定し、通過速度 (ml/hr)、膜面積 (cm²)、膜両面における圧力差 (mmHg) とから算出されるものである。(実施例)

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1~5

キチン粉末 (片倉チッカリン製) を100メッシュに粉砕し、1N-HCl にて4℃で1時間処理し、さらに3%NaOH水溶液中で3時間、90~100℃に加熱して精製し、乾燥した。このようにして得たキチン粉末100gを1ℓのメタノール中に懸濁し6gの水酸化ナトリウムと100gの無水酢酸を添加して60℃で3時間処理し、キチンの遊離アミノ基をアセチル化し、水洗、乾燥して精製キチン粉末を得た。

この精製キチン粉末20gを8W/W%のLiClを含

要はなく、2種類以上の溶剤の混合物であってもよい。また、凝固液の温度はキチンドープの凝固速度に影響するため、好ましくは0~60℃、さらに好ましくは5~50℃、最適には10~45℃の範囲である。

キチン膜の乾燥には自然乾燥、送風乾燥、熱風乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、マイクロ波乾燥等の方法が採用でき、乾燥温度はキチンの分解温度以下で行うことが必要である。

本発明の透水性能の優れたキチン膜は、キチンドープを流延後、なるべく定長に保ちつつ凝固させてから、同じく定長下に乾燥することによって製造することができる。例えば、ガラス板上に流延したキチンドープを凝固液に浸漬したのち、ガラス板から剝離して型枠にセットし、膜を緊張させた状態で凝固させ、次いで同じく緊張させた状態を保ちつつ乾燥すればよい。また、キチンドープをスリット状ダイから凝固液中に押し出し、連続的にキチン膜を製造する場合には、ローラー等で緊張又は延伸しながら凝固及び乾燥させねばな

むジメチルアセトアミド980gに溶解したのち、1480メッシュのステンレスネットを用いて加圧濾過し、均一で透明なキチンドープを得た。B型粘度計を用いて測定した30℃におけるこのキチンドープの粘度は75,000 cpsであった。

このキチンドープをガラス板上に0.8mmの厚さに流延し、メタノール (実施例1)、エタノール (実施例2)、イソプロパノール (実施例3)、イソブタノール (実施例4)、アセトン (実施例5) 中に30℃で約5分間浸漬して膜状に凝固させ、ついでガラス板から剝離し、型枠に固定して膜を緊張させた。次いで、流水にて約6時間洗浄したのち、60℃の温水にて30分間処理し、型枠に固定したまま室内に放置して乾燥した。乾燥後のキチン膜を型枠からはずし、30℃で18時間真空乾燥した後のそれぞれの膜厚を測定した。その結果を第1表に示した。次に、これらの膜を脱イオン水に浸漬したのち、濾過面積12.6cm²の膜外濾過機にセットして測定した約37℃の脱イオン水の透水性能を第1表に示す。第1表から明らかなように、本

発明のキチン膜は優れた透水性を有している。

第1表

実施例	凝固液	膜厚 (μm)	透水性 ($\text{ml/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$)
1	メタノール	40	9.2
2	エタノール	28	14.9
3	イソプロパノール	35	22.7
4	イソブタノール	35	14.2
5	アセトン	30	10.5

比較例1、実施例6

キチンドープを製膜後、未乾燥のゲル状膜と乾燥された膜との引張強度を比較するために、以下の実験を行った。

すなわち、実施例1～5にて用いた精製キチン粉末20gを、8W/W%のLiClを含むN-メチルピロリドン980gに溶解したのち、濾過して30℃における粘度が82,500 cpaのキチンドープを得た。このドープをガラス板上に0.8mmの厚さに流延し、メタノールとN-メチルピロリドンとの等容量混

合液中に30℃で約5分間浸漬して膜状に凝固させ、ついでガラス板から剥離し、型枠に固定して膜を緊張させた。ついで、流水にて約20時間洗浄したのち、型枠からはずし、そのまま脱イオン水中に保存した(比較例1)。

流水洗浄工程までは比較例1と同様に製造した膜を、型枠に固定した状態で室内に放置して乾燥した後、型枠からはずし、30℃で6時間真空乾燥し、乾燥されたキチン膜を得た(実施例6)。

以上のようにして得られた2種類の膜の厚み、湿潤強度及び透水性を測定した。

膜の湿潤強度は、それぞれの膜を5mm巾に切断し、実施例6で得られた乾燥膜については約1時間脱イオン水に浸漬した後、東洋ボールドウィン株式会社製UTM-II型引張試験機を用い、引張初期長5cm、引張速度20cm/min、温度20℃、相対湿度65%の条件下で測定した。その結果を第2表に示す。

第2表に示すように、比較例1の未乾燥膜の強度は極めて低く、実用的ではないが、本発明の膜

は高強度を有しながら実用的な透水性をも備えていることがわかる。

第2表

	膜厚 (μm)	湿潤強度 (kg/mm^2)	透水性 ($\text{ml/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$)
比較例1 (湿潤)	370	0.023	14.3
実施例6 (乾燥)	35	2.6	11.5

比較例2

緊張せずに乾燥して得られたキチン膜の性質を本発明のキチン膜の性質と比較した。

すなわち、比較例1にて得られたゲル状キチン膜を濾紙の間にはさみ、よく水分を除いた後、濾紙上に約15時間放置して自然乾燥し、さらに30℃で3時間真空乾燥した。このようにして得られたキチン膜は、乾燥時の収縮のためしわがより、表面が平滑でないため、しなやかさを欠き、またしわの部分に亀裂を生じやすく、実用性は全くなかった。その性質は、

膜厚： $110 \pm 20 \mu\text{m}$

湿潤強度： 0.94 kg/mm^2

透水性： $6.5 \text{ ml/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$

であり、いずれも本発明のキチン膜の性質に較べ劣っている。

以上の結果から、本発明のキチン膜を製造するには、収縮しないように緊張した状態で乾燥する必要があることがわかる。

参考例1

本発明のキチン膜の高圧蒸気滅菌後の透水性を測定した。すなわち、実施例1で得たキチン膜を蒸留水に浸漬し、高圧蒸気滅菌(120℃、30分)したのち透水性を測定したところ、 $10.8 \text{ ml/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$ であった。

以上より、本発明のキチン膜は高圧蒸気滅菌により透水性は全く低下せず、滅菌後も優れた透水性を保持できることがわかる。

(発明の効果)

本発明のキチン膜は、優れた透水性能と強度をもつため、従来より知られていたキチンの生体適合性を生かし、特に医療分野でのキチン膜

の実用化が可能となった。

本発明のキチン膜は、平膜状、チューブ状あるいは中空糸状として利用が可能であり、また高圧蒸気滅菌できるので、殺菌剤等の残留毒性の心配がないため、血液透析あるいは医薬品製造等のメデイカル分野や食品工業分野等において有用である。

特許出願人 ユニチカ株式会社